

SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L14 1- PN,APPS
L15 SEL L14 1- PN APPS : 8 TERMS

SEA L15
L16 1 L15

DEL L16- Y
FSORT L14
L16 1 FSO L14

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-
YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N) :y

L16 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT
AN 2000-500116 [45] WPIDS
DNN N2000-370718 DNC C2000-150211
TI Composite particles, useful for chemical mechanical polishing in the
manufacture of semiconductor devices, comprise polymer particles with
metal compound and/or silica particle sections.
DC A85 E19 L03 P61 U11
IN HATTORI, M; IIO, A; MATSUI, Y; MINAMIHABA, G; MOTONARI, M; OKUMURA, K;
YANO, H
PA (JAPS) JSR CORP; (TOKE) TOSHIBA KK
CYC 26
PI EP 1020488 A2 20000719 (200045)* EN 22p
R: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO
SE SI
JP 2000204352 A 20000725 (200048) 10p <--
JP 2000204355 A 20000725 (200048) 9p
KR 2000053505 A 20000825 (200121)
ADT EP 1020488 A2 EP 2000-100909 20000118; JP 2000204352 A JP 1999-9902
19990118; JP 2000204355 A JP 1999-9906 19990118; KR 2000053505 A KR
2000-1945 20000117
PRAI JP 1999-9906 19990118; JP 1999-9902 19990118
AN 2000-500116 [45] WPIDS
AB EP 1020488 A UPAB: 20000918
NOVELTY - New composite particles comprise polymer particles having:
(i) a metal compound section (a metalloxane bond-containing section
and/or a metal oxide particle section, provided that titanium is not the
metal of the metalloxane bond-containing section) and/or
(ii) a silica particle section
formed directly or indirectly on the polymer particles.
DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:
(1) A process for producing the particles comprising:
(a) chemically bonding part of a coupling compound to polymer
particles and then at least one of:
(b) chemically bonding (and optionally polycondensing) a compound of
formula (I) and/or
(c) chemically bonding colloidal alumina, titania, zirconia, ceria

and/or silica to another part of the coupling compound.

(2) A similar process in which step (a) is omitted.

(3) An aqueous dispersion of the particles.

(4) A process for manufacturing semiconductor devices which utilizes the aqueous dispersion for chemical mechanical polishing.

$R_nM(OR')_{z-n}$ (I)

R = 1-8C monovalent organic;

R' = 1-5C alkyl, 2-6C acyl or 6-9C aryl;

M = Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ta, W
Pb or Ce;

z = the valency of M; and

n = 0 to (z-1).

USE - The aqueous dispersion of the composite particles is used in chemical mechanical polishing in the manufacture of semiconductor devices (claimed) e.g. magnetic discs or wafers. The particles can also be used in cosmetics, electronic, optical, magnetic, conductive, sensor, UV-resistant, masking and coating materials, paints, spacers, (photo)catalysts, fillers, electronic material film lubricants, diagnostic agents, drugs, toners, resin modifiers, inks and adsorbing agents etc.

ADVANTAGE - The particles have adequate strength and hardness, excellent heat resistance and suitable flexibility to be used in a wide variety of applications.

Dwg.0/0

=> FSE JP2000204353/PN

SEA JP2000204353/PN

L17 1 JP2000204353/PN

FSE

*** ITERATION 1 ***

SET SMARTSELECT ON
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L17 1- PN APPS
L18 SEL L17 1- PN APPS : 10 TERMS

SEA L18
L19 1 L18

DEL L19- Y
FSORT L17
L19 1 FSO L17

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-
YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N) :Y

L19 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204352

(P2000-204352A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-9902

(22) 出願日 平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000004178

ジエイエスエール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子及びその製造方法並びに水系分散体

(57) 【要約】

【課題】 十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れ、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子及びその製造方法、並びにこの複合粒子を含有する水系分散体を提供する。

【解決手段】 ジビニルベンゼン重合体粒子等にシランカップリング剤などを結合させ、これに特定のシランアルコキシド、コロイド状のシリカを反応させ、重合体粒子の内部及び表面にポリシロキサン構造等からなるシリコン化合物部等を形成する。このシリコン化合物部等は、シランカップリング剤などを用いずに形成することもできる。また、ポリシロキサン構造、シリカ等は、重合体粒子にシランカップリング剤等を介して、或いは直接、化学結合及び／又は非化学結合によって結合されていることが好ましい。更に、アルミニウム、チタニウム或いはジルコニウム等の化合物を使用し、同様の構成の複合粒子とすることもできる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体粒子と、該重合体粒子に直接的に又は間接的に形成されるシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方と、を有することを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子。

【請求項2】 上記シリコン化合物部及び上記金属化合物部の少なくとも一部が、上記重合体粒子にその一部が化学結合された連結用化合物の他部に化学結合されている請求項1記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子。

【請求項3】 上記シリコン化合物部及び上記金属化合物部の少なくとも一部が、上記重合体粒子に直接的に化学結合されている請求項1記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子。

【請求項4】 上記シリコン化合物部は、シロキサン結合含有部及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方から構成され、上記金属化合物部は、メタロキサン結合含有部、アルミナ粒子部、チタニア粒子部及びジルコニア粒子部のうちの少なくとも1種から構成される請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子。

【請求項5】 重合体粒子に連結用化合物の一部を化学結合させ、その後、該連結用化合物の他部に、(1)下記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び(2)下記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、上記重合体粒子に間接的にシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方を形成させて得られることを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子の製造方法。

①一般式、 $R_nM_z(OR')_n$ (Rは炭素数1～8の1価の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～9のアリール基であり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeであって、zはMの原子価である。nは0～(z-1)の整数であり、nが2以上である場合、Rは同一であってもよく、異なってもよい。また、(z-n)が2以上である場合、R'は同一であってもよく、異なってもよい。)で表される化合物。

②コロイド状のシリカ、コロイド状のアルミナ、コロイド状のチタニア及びコロイド状のジルコニアのうちの少なくとも一種。

【請求項6】 上記連結用化合物がシランカップリング剤である請求項5記載の化学機械研磨用複合粒子の製造方法。

【請求項7】 重合体粒子の存在下、該重合体粒子に、(1)下記①を化学結合させる若しくは化学結合させる

2

とともに重縮合させる、及び(2)下記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、該重合体粒子に直接的にシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方を形成させて得られることを特徴とする、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子の製造方法。

①一般式、 $R_nM_z(OR')_n$ (Rは炭素数1～8の1価の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～9のアリール基であり、MはSi、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeであって、zはMの原子価である。nは0～(z-1)の整数であり、nが2以上である場合、Rは同一であってもよく、異なってもよい。また、(z-n)が2以上である場合、R'は同一であってもよく、異なってもよい。))で表される化合物。

②コロイド状のシリカ、コロイド状のアルミナ、コロイド状のチタニア及びコロイド状のジルコニアのうちの少なくとも一種。

【請求項8】 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子又は請求項5乃至7のうちのいずれか1項に記載の方法により製造される半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子と水とを含有することを特徴とする水系分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子(以下、「複合粒子」という。)及びその製造方法並びにこの複合粒子を含有する水系分散体に関する。本発明の複合粒子は、十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れ、特に、水を分散媒とする水系分散体とすることにより、半導体装置の製造における化学機械研磨用の研磨剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】半導体装置における半導体素子表面及び半導体素子層間絶縁膜等の化学機械研磨用の研磨剤として、従来より、コロイダルシリカ或いはコロイダルアルミナ等の酸化物粒子の水分散体が多用されている。しかし、この酸化物粒子の水分散体は、分散安定性が低いため凝集し易く、凝集塊によって被研磨面に表面欠陥(以下、「スクラッチ」という。)が発生し、これが半導体製品の歩留まり低下の原因になっている。これを改善する手法として、酸化物粒子の水分散体に界面活性剤を添加する方法、ホモジナイザ等により均一に分散させる方法、及びフィルタによって凝集塊を除去する方法などが提案されている。しかし、これらは研磨剤そのものを改良するものではない。研磨速度の低下、金属イオンによる被研磨面の汚染等、新たな問題を引き起こすこと

もある。

【0003】また、特開平7-86216号公報には、有機高分子化合物からなる粒子等を用いて化学機械研磨を行うことにより半導体装置を製造する方法が開示されている。この方法では、研磨後、残留する研磨粒子を燃焼させ、除去することができるため、残留粒子による半導体装置の不良の発生を抑えることができる。しかし、有機高分子化合物の粒子は、シリカ、アルミナ等の粒子に比べて硬度が低いいため、研磨速度を大きくすることができないとの問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、重合体粒子にシリコン化合物部或いは金属化合物部を設けることにより、その表面が十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れ、適度に柔軟であって、研磨速度を大きくすることができるとともにスクラッチの発生も抑えられる半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、この複合粒子と水とを含有し、半導体装置の製造に用いられる化学機械研磨に有用な水系分散体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】第1発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子は、重合体粒子と、該重合体粒子に直接的に又は間接的に形成されるシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方と、を有することを特徴とする。

【0006】また、第5発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子の製造方法は、重合体粒子に連結用化合物の一部を化学結合させ、その後、該連結用化合物の他部に、(1)前記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び(2)前記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、上記重合体粒子に間接的にシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方を形成させて得られることを特徴とする。

【0007】更に、第7発明の半導体装置の製造に用いる化学機械研磨用複合粒子の製造方法は、重合体粒子の存在下、該重合体粒子に、(1)前記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び(2)前記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、該重合体粒子に直接的にシリコン化合物部及び金属化合物部のうちの少なくとも一方を形成させて得られることを特徴とする。

【0008】上記「重合体粒子」は、各種の単量体を重合させて得られる重合体からなる粒子である。単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン及びジビニルベンゼン等の不飽和芳香族化合物類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステ

ル類、並びにアクリロニトリル等の不飽和ニトリル類などを使用することができる。更に、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアクリレート及びアリルメタクリレート等のアクリル酸エステル類或いはメタクリル酸エステル類を用いることもできる。

【0009】また、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及びN-メチロールメタクリルアミド等を使用することもできる。これらの単量体は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この重合体粒子に水酸基、エポキシ基、カルボキシ基等の官能基を導入することもできる。このように重合体粒子に官能基を導入した場合は、シランカップリング剤等の連結用化合物を要することなく、重合体粒子に直接的にシリコン化合物部或いは金属化合物部を形成することもできる。しかし、特に、導入された官能基と反応し得る官能基を有するシランカップリング剤等を併用した場合は、シリコン化合物部或いは金属化合物部と重合体粒子との結合がより促進され、更に優れた性能の複合粒子を得ることができる。

【0010】重合体粒子は、これら単量体を乳化重合、懸濁重合及び分散重合等、各種の方法によって重合することによって得ることができる。これらの重合方法によれば、重合条件等によって重合体粒子の粒径を適宜調整することもできる。更に、塊状等の重合体を粉碎し、所要の粒径の重合体粒子とすることもできる。また、特に、強度等が大きく、耐熱性に優れる重合体粒子を必要とする場合は、重合体粒子を製造するに際し、多官能の単量体を併用し、分子内に架橋構造を導入することもできる。この架橋構造は、重合体粒子の製造過程において、又は重合体粒子を製造した後、化学架橋、電子線架橋等の方法によって導入することもできる。

【0011】重合体粒子としては、上記の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリオレフィン等の各種の重合体からなる粒子を用いることもでき、これらの重合体粒子においても、上記と同様に官能基を導入することができ、更に、分子内に架橋構造を導入することもできる。

【0012】重合体粒子の形状は特に限定されないが、より球形に近いものが好ましい。そのLASER PARTICLE ANALYZER PAR-III (大塚電子株式会社製)によって測定した平均粒径は0.02~50 μ mであることが好ましく、特に0.05~20

入キ作表
表キ工作

たは、
たは、
たは、

本?

10

20

30

40

50

5

μm 、更には $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。この平均粒径が $0.02 \mu\text{m}$ 未満であると、粒子が凝集し易く、 $50 \mu\text{m}$ を越えると、水系分散体とした場合に、分散安定性に劣り、半導体装置の製造における化学機械研磨に用いられる複合粒子としては好ましくない。

【0013】上記「シリコン化合物部」及び上記「金属化合物部」（以下、これらをまとめて「化合物部」という。）は、それらの少なくとも一部が直接的に或いは間接的に重合体粒子に化学的又は非化学的に結合されているが、第2及び第3発明のように「化学結合」されていることが特に好ましい。それによって、研磨時、これらが容易に重合体粒子から脱落し、被研磨面に残留するといった問題を生ずることがない。尚、この化学結合としては、イオン結合及び配位結合等が挙げられるが、共有結合であれば特に強固に結合されるためより好ましい。また、非化学結合としては、水素結合、表面電荷結合、絡み合い結合、アンカー効果結合等が挙げられる。

【0014】更に、シリコン化合物部は、第4発明のように、「シロキサン結合含有部」又は「シリカ粒子部」により構成されていてもよいし、これらの双方によって構成されていてもよい。また、金属化合物部は、「メタロキサン結合含有部」、「アルミナ粒子部」、「チタニア粒子部」又は「ジルコニア粒子部」により構成されていてもよいし、これらのうちの2種以上によって構成されていてもよい。

【0015】シロキサン結合含有部及びシリカ粒子部、並びにメタロキサン結合含有部、アルミナ粒子部、チタニア粒子部及びジルコニア粒子部は、重合体粒子の内部及びその全表面に渡って形成されていてもよいし、それらの一部に形成されていてもよい。また、シロキサン結合含有部及びメタロキサン結合含有部は、単分子によって構成されていてもよいが、2分子以上の連鎖構造であることが好ましい。連鎖構造である場合、線状であってもよいが、3次元構造であればより好ましい。

【0016】上記各結合含有部及び各粒子部は、上記のように形成することができる他、以下に記載の構成とすることができる。

(1) 各結合含有部と各粒子部のすべてが重合体粒子に直接的に若しくは間接的に化学的に或いは非化学的に結合されていてもよいし、いずれか1種以上が重合体表面に結合されていてもよい。

(2) 重合体粒子に結合された各結合含有部或いは各粒子部の中間部位或いは端部に他のものが結合されていてもよい。

(3) 重合体粒子に結合されておらず、且つ重合体粒子に結合された各結合含有部或いは各粒子部にも結合されていない各含有部或いは各粒子部が、重合体粒子に化学的に或いは非化学的に結合している各含有部或いは各粒子部によって捕捉されていてもよい。

6

【0017】化合物部は、第7発明のように、この化合物部の形成に用いられる化合物が重合体粒子に直接結合され、形成されていてもよいし、第5発明のように、シランカップリング剤等の連結用化合物を介して結合され、形成されていてもよい。この第5発明においては、重合体粒子と前記①及び②のうちの少なくとも一方との間に介在し、それらを連結させるための上記「連結用化合物」が使用される。この連結用化合物としては、シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタニウム系カップリング剤及びジルコニウム系カップリング剤等のカップリング剤を使用することができるが、第6発明のように、シランカップリング剤が特に好ましい。このシランカップリング剤としては、下記の

(イ)、(ロ)及び(ハ)が挙げられる。

【0018】(イ) ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等、(ロ) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等、(ハ) N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン及び γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等。

【0019】これらのシランカップリング剤としては、重合体粒子に導入される水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等の官能基と容易に反応し得る官能基を分子内に有するものが好ましい。例えば、その表面にカルボキシル基が導入された重合体粒子の場合には、エポキシ基、アミノ基を有する上記(ロ)及び(ハ)のシランカップリング剤が好ましい。これらのうちでも、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0020】更に、アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。更に、チタニウム系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等を挙げることができる。これらの各種カップリング剤はそれぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、異なった種類のカップリング剤を併用することもできる。

【0021】重合体粒子と前記①の化合物、或いは②のコロイド状物質との間に介在するカップリング剤の使用量は、重合体粒子が有する、或いはこの粒子に導入される官能基1モルに対して、好ましくは $0.1 \sim 50$ モルである。この使用量は特に $0.5 \sim 30$ モル、更には

1. $0 \sim 20$ モルとすることがより好ましい。このカッ

7

プリング剤の使用量が0.1モル未満であると、化合物部が重合体粒子に十分に強固に結合されず、研磨時、重合体粒子から脱落し易くなるため好ましくない。また、使用量が50モルを越えると、カップリング剤分子の縮合反応が進行し、重合体粒子を構成する分子との反応以外に新たな重合体が生成し、化合物部の重合体粒子への結合が妨げられることがある。尚、このカップリング剤を重合体粒子に化学結合させる際に、反応を促進するため酸及び塩基等の触媒を用いることもできる。また、反応系を昇温させて反応を促進させることもできる。

【0022】上記「一般式、 $R_nM(OR')_{3-n}$ 」によって表される化合物において、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeである。また、この一般式におけるRとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基及びn-ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、ビニル基、並びにグリシドプロピル基などの1価の有機基が挙げられる。更に、R'としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びiso-プロピル基等のアルキル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基及びカプロイル基等のアシル基、並びに、フェニル基及びトリル基等のアリール基などを挙げることができる。尚、R及びR'が2個以上である場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。

【0023】Mとしては特に好ましくはAl、Si、Ti及びZrであり、以下、Mがこれらの元素である場合について説明する。MがSiである化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラiso-プロポキシシラン、テトラtert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン及びメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物によってシロキサン結合含有部及びシリカ粒子部が形成される。更に、MがAlであるアルミニウムエトキシド等、MがTiであるチタン(IV)エトキシド等、及びMがZrであるジルコニウムtert-ブトキシド等を挙げることができ、これらの化合物によってメタロキサン結合含有部及びアルミナ粒子部、チタニア粒子部又はジルコニア粒子部が形成される。これらの化合物は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、MがSi、Al、Ti又はZrである化合物を併用することもできる。更に、上記の(z-n)は好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、より緻密なシロキサン結合含有部又はメタロキサン結合含有部が形成される。

【0024】また、これらの化合物としては、前記の一般式によって表されるものばかりでなく、この化合物の加水分解物及び部分縮合物のうちの少なくとも一方を使

8

用することもできる。前記の一般式の化合物は特に操作をしなくても加水分解或いは部分縮合するものであるが、必要であれば予め所要割合を加水分解或いは部分縮合させたものを用いることもできる。

【0025】これらの化合物の使用量は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或いは ZrO_2 換算で、重合体粒子に対して重量比で0.001~100とすることが好ましい。この重量比は、特に0.005~50、更には0.01~10とすることがより好ましい。この重量比が0.001未満であると、化合物部が重合体粒子の内部及び表面に十分に形成されず、研磨性能が低下する。一方、この重量比を100を超えて大きくしても、研磨性能の更なる向上はみられない。

【0026】上記「コロイド状のシリカ」、上記「コロイド状のアルミナ」、上記「コロイド状のチタニア」及び上記「コロイド状のジルコニア」は、水等の分散媒に分散した平均粒径5~500nmのシリカ、アルミナ、チタニア或いはジルコニアの微粒子である。これらの微粒子は、アルカリ水溶液において粒成長させる方法、或いは気相等によって調製することができ、実用上、これらを水等の分散媒に分散させたコロイドとして使用される。

【0027】これらの微粒子は重合体粒子の表面等と何ら結合することなく、シリカ粒子部、アルミナ粒子部、チタニア粒子部若しくはジルコニア粒子部を構成していてもよい。但し、この場合は、シロキサン結合含有部或いはメタロキサン結合含有部等によって捕捉されている必要がある。更に、これらの微粒子に形成されている水酸基などにより、重合体粒子、或いはシロキサン結合含有部、メタロキサン結合含有部等に結合し、上記の各粒子部を構成していてもよい。コロイドの使用量は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或いは ZrO_2 に換算して、重合体粒子に対して重量比で0.001~100とすることが好ましい。この重量比は、特に0.01~50、更には0.1~10とすることがより好ましい。この重量比が0.001未満であると、各粒子部が十分に形成されず、好ましくない。一方、100を越えても、研磨性能の更なる向上はみられない。

【0028】重合体粒子への各種カップリング剤の結合並びに前記①の化合物及び②のコロイド状のシリカ等の各種カップリング剤への反応、或いは重合体粒子への直接的な反応は、水或いはアルコール等の各種の有機溶媒を分散媒とする分散系において行うことができる。これら分散媒は1種のみであってもよいし、水とアルコール等、適宜の2種以上の分散媒を併用することもできる。尚、水を含む分散媒である場合は、重合体粒子を分散系に安定に、且つ均一に分散させるために、重合体粒子に水酸基、エポキシ基及びカルボキシル基等の親水性の官能基を導入しておくことが好ましい。また、これらの官能基を導入することによって、重合体粒子に各種カップ

リング剤或いは前記①の化合物及び②の化合物を、より容易に化学結合及び／又は非化学結合させることもできる。

【0029】アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール等、低級飽和脂肪族アルコールを使用することが好ましい。これらのアルコールは1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、アルコール以外の有機溶媒としては、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド等を用いることができ、これらの有機溶媒、水及びアルコールを適宜の量比で併用することもできる。

【0030】また、この反応において、分散媒中の重合体粒子の含有量は、0.001~70重量%（以下、「%」は重量%である。）、特に0.01~50%、更には0.1~25%とすることが好ましい。この含有量が0.001%未満であると、複合粒子の収量が少なく、一方、70%を越えると、重合体粒子の分散安定性が低下し、複合化の段階でゲルが発生し易くなるため好ましくない。

【0031】更に、化合物部を形成させるための反応は、加熱し、或いは触媒を用いることにより促進させることができる。加熱する場合、反応系の温度を40~100℃とすることが好ましい。また、触媒としては、酸、塩基、アルミニウム化合物及びスズ化合物等を用いることができる。特に、酸触媒及びアルミニウム触媒は反応促進の効果が大きい。更に、この製造方法においては、化合物部を形成させた後、水又はアルカリ性水溶液によって分散体を希釈し、必要に応じてアルコール等の有機溶媒をエバポレータ等を用いて除去することが好ましい。

【0032】希釈は、水又はアンモニア水溶液及び水酸化カリウム水溶液等のアルカリ性水溶液を使用して行うことができる。このアルカリ性水溶液の濃度は、0.001~10%、特に0.01~1%であることが好ましい。尚、希釈操作は、分注機、ピペット等で複合粒子を含有する分散体を希釈液に少量ずつ滴下して行うことが好ましいが、複合粒子を含有する分散体を攪拌しながら水又はアルカリ性水溶液を添加してもよい。

【0033】上記「複合粒子」の形状は特に限定されないが、より球形に近いものが好ましい。その平均粒径（球相当径として）は0.03~100 μ mであることが好ましく、特に0.05~20 μ m、更には0.05~1.0 μ mであることがより好ましい。この平均粒径が0.03 μ m未満であると、粒径が小さすぎて十分な研磨性能が得られず、平均粒径が100 μ mを越える場合は、複合粒子を含有する分散体の保存安定性が著しく低下するため好ましくない。尚、この複合粒子の平均粒径は重合体粒子の場合と同様の装置によって測定することができる。

【0034】この複合粒子は半導体装置の製造に用いる化学機械研磨に有用であり、第8発明のように、複合粒子と水とを含有する水系分散体とし、半導体装置の製造に用いる研磨剤とすることができる。また、この水系分散体の他、アルコール分散体等、重合体粒子を溶解することのない他の適宜の有機溶媒を分散媒として、半導体装置の製造に用いる研磨剤とすることもできる。水系分散体である場合、複合粒子の含有量は0.001~70%であることが好ましい。複合粒子の含有量は、特に0.01~50%、更には0.1~20%とすることがより好ましい。この含有量が0.001%未満であると、所要の研磨性能を得ることができず、70%を越える場合は、複合粒子を含有する分散体の保存安定性が著しく低下するため好ましくない。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

(1) 重合体粒子の水分散体の調製

合成例1（ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の調製例）

容量7リットルの4つ口フラスコに、イオン交換水を3353g及びアニオン系界面活性剤（三洋化成工業株式会社製、商品名「MON-7」）の15%水溶液を7.4g投入し、10分間攪拌した。その後、球状スチレン重合体（平均粒径；0.15 μ m）の32%水分散体を343g添加し、窒素ガスを吹き込みながら5分間攪拌した。次いで、フラスコをウォーターバスに浸漬し、温度が80℃に達した時点で過硫酸ソーダの2%水溶液を110g添加した。

【0036】その後、このフラスコに、イオン交換水344g、MON-7の15%水溶液14.7g、ノニオン系界面活性剤（花王株式会社製、商品名「E920」）の25%水溶液35g、及びジビニルベンゼン1100gを予め混合したものを3時間かけて連続的に投入した。次いで、フラスコの内容物を80℃で2時間反応させた後、メタクリル酸55g、イオン交換水550g、及び過硫酸ソーダの1%水溶液55gを更に添加し、80℃の温度を維持しつつ、2時間反応させた。その後、室温にまで冷却し、フィルタによって凝集物を除去し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は19.8%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.33 μ mであった。

【0037】合成例2（ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の他の調製例）

合成例1におけるメタクリル酸に代えて、アクリル酸55gを使用した他は合成例1の場合と同様にしてジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は19.7%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.31 μ mであった。

【0038】合成例3（スチレン-メタクリル酸共重合

体粒子の水分散体の調製例)

容量7リットルの4つ口フラスコに、イオン交換水を5078g、アニオン系界面活性剤(花王株式会社製、商品名「エマルAD-25R」)の1%水溶液を112g、スチレンを119g、及びメタクリル酸を21g投入し、窒素ガスによってバージしながら5分間攪拌した。その後、フラスコをウォーターバスに浸漬し、温度が75℃に達した時点で過硫酸アンモニウムの5%水溶液を140g添加した。

【0039】次いで、75℃の温度で1時間反応させた後、このフラスコに、1232gのスチレンと28gのメタクリル酸との混合物を、4時間かけて連続的に投入し、75℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は20%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.19μmであった。

【0040】(2)複合粒子を含む水系分散体の製造
実施例1(合成例1の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例)

合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈した後、10分間攪拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。その後、容量2リットルの3つ口フラスコに、この水/2-プロパノール混合分散体を533g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。次いで、シランカップリング剤であるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(以下、「GPTS」と略記する。)11gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却した。

【0041】その後、オルトケイ酸テトラエチル(以下、「TEOS」と略記する。)200gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。次いで、イオン交換水を1000g投入して1時間攪拌し、更に水酸化カリウムの1%水溶液を50g添加して1時間攪拌を続けた後、室温にまで冷却した。その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が12%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.43μmであった。

【0042】実施例2(合成例1の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例)

実施例1における水酸化カリウム水溶液の添加を省略した他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が11%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.45μmであった。

【0043】実施例3(合成例1の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例)

合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却

後、2-プロパノールを添加して固形分が24%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。その後、容量300ミリリットルの3つ口フラスコに、この水/2-プロパノール混合分散体を170g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。次いで、GPTS10gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却した。

【0044】その後、このGPTSが結合された重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体(固形分;22%)36gを、容量300ミリリットルの他のフラスコに投入し、これに2-プロパノールを39g添加し、45℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。次いで、TEOS79gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。反応終了後、冷却し、反応液150gを水酸化カリウムの0.01%水溶液3リットル中に連続的に滴下し、その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が8%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.43μmであった。

【0045】実施例4(合成例2の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例)

合成例2で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が37%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0046】次いで、実施例1における合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を、上記の水/2-プロパノール混合分散体に代え、シランカップリング剤をGPTSからN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン9gに代えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が12%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.48μmであった。

【0047】実施例5(合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例)

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体の固形分が36%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0048】次いで、実施例1における合成例1において得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を、上記の水/2-プロパノール混合分散体に代え、GPTSを10g、TEOSを100g、更に水酸化カリウム水溶液を10%のアンモニア水

13

5 gとした他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.26\mu\text{m}$ であった。

【0049】実施例6（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0050】次いで、容量2リットルの3つ口フラスコに、この水/2-プロパノール混合分散体を533 g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。その後、GP TS 11 gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた。次いで、このフラスコにTEOS 100 g及び気相法シリカの30% 2-プロパノール分散体120 gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。その後、水酸化カリウムの1%水溶液を50 g添加して1時間攪拌を続けた後、イオン交換水を1000 g投入して室温まで冷却した。次いで、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が9%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.24\mu\text{m}$ であった。

【0051】実施例7（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体のその他の製造例）

実施例1において用いた合成例1のジビニルベンゼン重合体粒子の水分分散体を、合成例3のスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分分散体に代え、TEOS 200 gをメチルトリメトキシシラン160 gに代えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.22\mu\text{m}$ であった。

【0052】実施例8（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体のその他の製造例）

容量2リットルの3つ口フラスコに、合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分分散体（固形分；20重量%）を421 g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。その後、GP TS 10 gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた。次いで、このフラスコにTEOS 15 gを2時間かけて連続的に添加して1時間攪拌を続けた後、イオン交換水を1000 g投入して室温にまで冷却した。その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が11%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.19\mu\text{m}$ であった。

【0053】実施例9（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体のその他の製造例）

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分分散体の固形分が39%になるまで加熱、濃縮

14

し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0054】次いで、実施例1における合成例1において得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を、上記の水/2-プロパノール混合分散体に代え、GP TSの添加を省略した他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が9%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.25\mu\text{m}$ であった。

【0055】実施例10（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体のその他の製造例）GP TSの添加を省略した他は実施例8と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は $0.20\mu\text{m}$ であった。

【0056】（3）複合粒子を含む水系分散体の化学機械研磨性能の評価

20 試験例1～5

ボアサイズ $5\mu\text{m}$ のフィルタを使用し、実施例1、3、5、6及び9において得られた水系分散体から凝集物等を除去した後、イオン交換水及び水酸化カリウムの1%水溶液を徐々に加えて、固形分濃度が5%、pHが1.0、5になるように調整し、この水系分散体を用いてシリコン酸化膜付きウェハを研磨した。

【0057】研磨機としてラップマスターSFT社製の定盤径380mmの装置（型式「LM-15」）を用い、この定盤にロデル・ニッタ社製のパッド（品番「IC1000」）を貼り付け、このパッドにシリコン酸化膜付きウェハを装着して20分間研磨した。研磨条件は、加工圧力 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 、定盤回転数30rpm及び研磨剤供給量 $100\text{cc}/\text{秒}$ とした。研磨後、ウェハを洗浄し、乾燥して、研磨速度及びスクラッチの有無を評価した。

【0058】研磨速度は以下の式によって求めた。

研磨速度（A/分）＝（研磨前のシリコン酸化膜の厚さ－研磨後のシリコン酸化膜の厚さ）／研磨時間

尚、シリコン酸化膜の厚さは、SENTECH社製の干渉式膜厚プローブ、型式「FTP500-5」を用いて測定した。また、スクラッチの有無は微分干渉顕微鏡によって研磨面を観察し、確認した。結果を表1に示す。

【0059】試験例6～10

ボアサイズ $5\mu\text{m}$ のフィルタを使用し、実施例2、4、7、8及び10において得られた水系分散体から凝集物等を除去した後、イオン交換水及び0.1モル/リットル濃度の硝酸水溶液を徐々に加えて、固形分濃度6%、pH3.5になるように調整した。この調整液に過酸化水素及びイオン交換水を添加し、固形分濃度が5%、過酸化水素濃度が5%になるように更に調整した。その

50

後、この水系分散体を用いてタングステン膜付きウェハを研磨した。研磨時間は5分間とした。タングステン膜の厚さは、N P S社製の抵抗率測定器（型式「Σ 1 0」）によって測定した抵抗と、抵抗率（文献値）から求めた。その他は、実験例1～5と同様にして研磨速度及びスクラッチの有無を評価した。結果を表1に併記する。

【0060】比較試験例1

合成例1において得られた水分散体を、イオン交換水及び水酸化カリウムの1%水溶液によって固形分濃度5%、pH 10.5になるように調整し、試験例1と同様にしてシリコン酸化膜付きウェハを研磨した。

10 【0062】
【表1】

*
表 1

		複 合 粒 子	研 磨 速 度 (Å / min)	スクラッチの有 無
試 験 例	1	実 施 例 1	1100	無
	2	" 3	900	
	3	" 5	1000	
	4	" 6	1200	
	5	" 9	750	
	6	" 2	900	
	7	" 4	900	
	8	" 7	700	
	9	" 8	800	
	10	" 10	600	
比較試験例	1	複 合 粒 子 を 使 用 せ ず	100	無
	2		—	

【0063】表1の結果によれば、被研磨材がシリコン酸化膜である実験例1～5では、GPTSを用いず、重合体粒子の表面にTEOSを直接結合させた実施例9の水系分散体を使用した実験例5の場合であっても、研磨速度が750 Å/分と十分に大きいことが分かる。また、被研磨材がタングステン膜である実験例6～10では、GPTSを用いず、重合体粒子の表面にTEOSを直接結合させた実施例10の水系分散体を使用した実験例10の場合であっても、研磨速度は600 Å/分と十分に大きいことが分かる。また、実験例1～10のいずれにおいてもスクラッチはまったくなく、第1乃至4発明の複合粒子を含有する第8発明の水系分散体は優れた研磨性能を有するものであることが分かる。一方、比較試験例1では、スクラッチは認められなかったものの、

* 【0061】比較試験例2

合成例3において得られた水分散体を、イオン交換水及び0.1モル/リットル濃度の硝酸によって固形分濃度6%、pH 3.5になるように調整した。この調整液に過酸化水素及びイオン交換水を添加し、固形分濃度が5%、過酸化水素濃度が5%になるように更に調整した。その後、試験例2と同様にしてタングステン膜付きウェハを研磨した。以上、比較試験例1～2の結果を表1に併記する。

10 【0062】
【表1】

研磨速度は100 Å/分と小さく、比較試験例2では、まったく研磨することができなかった。

【0064】

【発明の効果】第1乃至4発明によれば、十分な強度と硬度とを有し、耐熱性に優れ、半導体装置の製造における化学機械研磨に有用な複合粒子を得ることができる。また、第5乃至7発明によれば、第1乃至4発明の特定の複合粒子を容易に製造することができる。特に、第7発明によれば、連結用化合物を用いなくても同様に特定の複合粒子を製造することができる。更に、第8発明によれば、十分に大きな研磨速度を有し、且つ被研磨面にスクラッチを生ずることのない優れた研磨性能を備え、半導体装置の製造における化学機械研磨に使用される水系分散体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 南幅 学
神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式
会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 松井 之輝
神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式
会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 奥村 勝弥
神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式
会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 元成 正之
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 服部 雅幸
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 飯尾 章
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 AC04 CB03 DA02 DA12